

| | | |
|---|----|--|
| (51) 国際特許分類 C09D 11/02, B44C 1/175, B41M 1/40 | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/47973 |
| | | (43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/00756 | | |
| (22) 国際出願日 1998年2月25日(25.02.98) | | |
| (30) 優先権データ 特願平9/105541 1997年4月23日(23.04.97) JP | | (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 キュービック(CUBIC CO., LTD.)[JP/JP] 〒424-0911 静岡県清水市宮加三789番地 Shizuoka, (JP) | | |
| (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大滝信之(OTAKI, Nobuyuki)[JP/JP] 〒424-0874 静岡県清水市今泉180-6 Shizuoka, (JP) 山本一寛(YAMAMOTO, Kazuhiko)[JP/JP] 〒424-0806 静岡県清水市辻2丁目10-1 Shizuoka, (JP) 杉山実佐夫(SUGIYAMA, Misao)[JP/JP] 〒424-0815 静岡県清水市江尻東3丁目10-26 エスペラール清水802 Shizuoka, (JP) | | |
| (74) 代理人 弁理士 菊池新一, 外(KIKUCHI, Shinichi et al.) 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目12番11号 日本橋中央ビル302 Tokyo, (JP) | | |

(54)Title: LIQUID PRESSURE TRANSFER INK, LIQUID PRESSURE TRANSFER FILM, LIQUID PRESSURE TRANSFER ARTICLE AND LIQUID PRESSURE TRANSFER METHOD

(54)発明の名称 液圧転写用インク、液圧転写用フィルム、液圧転写品及び液圧転写方法

(57) Abstract

A liquid pressure transfer method for transferring a printing pattern on a transfer film to an objective article, by floating the transfer film having the printing pattern on the upper surface thereof on a liquid level inside a transfer tank, and immersing the transfer film with the objective article into a liquid inside the transfer tank by utilizing a liquid pressure, wherein an ink set containing at least printing inks of blue, yellow and red is used for printing the transfer film. Each color printing ink comprises a pigment containing a resin component and a coloring pigment. The coloring pigment is Phthalocyanine Blue for the blue ink, Isoindolenone Yellow for the yellow ink and Quinacridone Red for the red ink. The ink set can further contain a white ink and/or a black ink, and titanium white is used as the coloring pigment of the white ink, and carbon black for the coloring pigment of the black ink. Since these printing inks have excellent weatherability, the liquid pressure transfer article having the transfer pattern using these printing inks has excellent balance of color tone, excellent weatherability and long product life.

転写槽内の液面に、上面に印刷パターンを有する転写フィルムを浮べ、被転写体とともに転写槽内の液体に浸漬し、液圧を利用して転写フィルム上の印刷パターンを被転写体に転写する液圧転写方法において、転写フィルムに印刷するために、少なくとも青色、黄色、赤色の印刷インクを含むインクセットを用いる。各印刷インクは、樹脂成分と着色顔料を含む顔料からなり、着色顔料として、青色インクではフタロシアニンブルー、黄色インクではイソインドリノン黄、赤色インクではキナクリドン赤を用いる。このインクセットには、更に白色インク及び／又は黒色インクを含むことができ、白色インクの着色顔料はチタン白、黒色インクの着色顔料はカーボンブラックを用いる。

これらの印刷インクは耐候性に優れることから、これらの印刷インクを用いた転写パターンを有する液圧転写品は、色調のバランス及び耐候性の優れ、製品寿命が長い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|--------------|-------------------|---------------|
| AL アルバニア | FI フィンランド | LR リベリア | SK スロヴァキア |
| AM アルメニア | FR フランス | LS レソト | SL シエラ・レオネ |
| AT オーストリア | GA ガボン | LT リトアニア | SN セネガル |
| AU オーストラリア | GB 英国 | LU ルクセンブルグ | SZ スウェーデン |
| AZ アゼルバイジャン | GD グレナダ | LV ラトヴィア | TD チャード |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE グルジア | MC モナコ | TG トーゴー |
| BB バルバドス | GH ガーナ | MD モルドバ | TJ タジキスタン |
| BE ベルギー | GM ガンビア | MG マダガスカル | TM トルクメニスタン |
| BF ブルガリア・ファン | GN ギニア | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR トルコ |
| BG ブルガリア | GW ギニア・ビサオ | 共和国 | TT トリニダッド・トバゴ |
| BJ ベナン | GR ギリシャ | ML マリ | UA ウクライナ |
| BR ブラジル | HR クロアチア | MN モンゴル | UG ウガンダ |
| BY ベラルーシ | HU ハンガリー | MR モーリタニア | US 米国 |
| CA カナダ | ID インドネシア | MW マラウイ | UZ ウズベキスタン |
| CF 中央アフリカ | IE アイルランド | MX メキシコ | VN ヴィエトナム |
| CG コンゴ | IL イスラエル | NE ニジェール | YU ユーロースラビア |
| CH スイス | IS アイスランド | NL オランダ | ZW ジンバブエ |
| CI コートジボアール | IT イタリア | NO ノルウェー | |
| CM カメルーン | JP 日本 | NZ ニュージーランド | |
| CN 中国 | KE ケニア | PL ポーランド | |
| CU キューバ | KG キルギスタン | PT ポルトガル | |
| CY キプロス | KP 北朝鮮 | RO ルーマニア | |
| CZ チェコ | KR 韓国 | RU ロシア | |
| DE ドイツ | KZ カザフスタン | SD スーダン | |
| DK デンマーク | LC セントルシア | SE スウェーデン | |
| EE エストニア | LI リヒテンシュタイン | SG シンガポール | |
| ES スペイン | LK 斯里・ランカ | SI スロヴェニア | |

明細書

液圧転写用インク、液圧転写用フィルム、液圧転写品及び液圧転写方法

5 技術分野

この発明は、液圧を利用して曲面等の三次元的な表面を有する物体（被転写体）に木目、大理石等の適宜の印刷パターンを転写して印刷するのに用いられる液圧転写用インクに関し、特に自動車の車体等のように日光、風雨等の過酷な外部雰囲気に曝される被転写体の表面に転写すべき印刷パターンを印刷するのに用いられる液圧転写用インクの改良に関し、更に、このような外部雰囲気に曝される被転写体の表面に転写すべき印刷パターンの印刷に用いられアルキッド樹脂をベース成分とする液圧転写用インクの改良するものである。

また、この発明は、この液圧転写用インクによる印刷パターンを有する転写フィルム、この転写フィルムを用いて被転写体に液圧転写して所定の印刷パターンが転写された液圧転写品及びこの転写フィルムを用いて被転写体に液圧転写する方法に関するものである。

背景技術

液圧を利用して液面上に浮かせられた転写フィルム上の印刷パターンを被転写体に転写する液圧転写方法は、曲面等の三次元的な表面を有する被転写体に印刷するのに用いられている。利用される液体は、典型的には水であるが、転写作業に支障がなければ、他の液体であってもよい。

この液圧転写法は、液体に溶けない所定の印刷パターンが施されている液溶性又は液膨潤性の転写フィルムを転写槽内を流れる液面上に順次

供給して浮かばせ、この転写フィルムを液体で膨潤し、この転写フィルムに相対して被転写体を転写槽内の液体に浸漬し、液圧を利用して転写フィルム上の印刷パターンを被転写体の表面に転写する方法である。

室内又は自動車の車内等のように外部雰囲気に曝されることがないと
5 ころで使用される被転写体に転写すべき印刷パターンを印刷する場合には、印刷インクは、それほど耐候性を要求されることはないが、自動車のボンネット、フェンダー等の自動車用パネルのように外部雰囲気に曝される被転写体に転写すべき印刷パターンを印刷する場合には、印刷インクは、外部雰囲気に曝されても転写されたパターンが変色したり褪色
10 したりすることがないように耐候性を有することが要求される。

一般に、液圧転写に用いられる転写フィルムの印刷パターンを印刷するための印刷インクは、バインダとして機能する樹脂と、この樹脂の硬さを調節する可塑剤と色を付与する顔料と樹脂を溶解して液状にする溶剤とから成っている。液圧転写用の印刷パターンは、通常、黄、赤、青
15 、白、黒の5色のうち任意の1つ又は複数の印刷インクを原色のまま又は配合して用いてグラビア印刷法により形成され、これらの原色又は配合色のドットが重なり合ったところで多様な色を呈するようにしている。
。

従来技術の印刷インクは、色の鮮やかさを有し比較的安価な顔料を使
20 用しており、具体的には、青色顔料としてフタロシアニンブルー、白色顔料としてアナターゼ型チタン白、黒色顔料としてカーボンブラック、赤色顔料としてパーマネントレッド、黄色顔料としてジスアゾエローが用いられている。

このような従来技術の印刷インクは、屋内用の被転写体の表面に印刷
25 パターンを液圧転写によって印刷するに用いられる場合には問題とならなかつたが、日光や風雨等の過酷な外部雰囲気に曝される屋外用の被転

写体の表面に印刷パターンを液圧転写によって印刷するのに用いられる場合には、被転写体に転写されたパターンが変色したり褪色したりすることが確認されている。

本出願人は、このような変色又は褪色が印刷インク中の顔料自体の性
5 能に起因するであろうと考え、従来技術の印刷インクに含まれる顔料の耐候性を確認するため、それぞれの色の印刷インクを使用して表面にべた塗り付した金属製のテストピースについて J I S に基づくサンシャインウエザーメータを使用して試験した。その結果、青色顔料のフタロシアニンブルーと白色顔料のアナターゼ型チタン白と黒色顔料のカーボン
10 ブラックは、3000時間以上でも変色したり褪色することがないのに対し、赤色顔料のパーマネントレッドと黄色顔料のジスアゾエローは、1000時間、500時間程度でそれぞれ変色又は褪色することが確認された。従来技術の印刷インクを用いて形成された転写フィルム上の印刷パターンから転写した転写パターンが変色又は褪色したのはこの耐
15 候性に乏しい顔料に起因することが解る。

自動車のボンネットやフェンダー等の自動車用パネルの如き屋外用被転写体は、自動車の寿命に合わせた程度の耐候性を有することが要求され、これは、通常、サンシャインウエザーメータによる耐候試験で測定して3000時間程度の耐候性あれば充分であるが、従来技術の印刷インクを用いると、赤色と黄色との印刷インクの耐候性の低さによって転写パターン全体の色のバランスが崩れ、結果としてこれらの屋外用被転写体上の転写パターンが変色したり褪色したりすることになる。

一方、印刷パターンは、既に述べたように、転写フィルム上にグラビア印刷法によってドットの集合体として意匠構成されるが、転写フィルム上の印刷パターンは、それが乾燥状態にある場合には、被転写体に転写する前に、活性剤組成物を用いて乾燥状態から活性状態に復元して転

写に必要な接着性を復活させることが要求される。

この場合、印刷パターンは被転写体の表面に倣って密着することができるような伸展性を有することが要求されるが、更に印刷パターンの印刷インクの一部が溶解し過ぎると、転写されて形成された絵柄が崩れたり、逆に印刷インクの一部の溶解が不足すると、インクの塊が残ったまま転写されたり、印刷インクの全部が溶解し過ぎると、インクドットが崩れて絵柄がぼけたりする現象が生ずるので、これらを防止しなければならない。本明細書において、以下、前二者の現象を転写パターンの乱れと称し、後者の現象を転写パターンのぼけと称する。

10 アルキッド樹脂をベース成分とする従来技術の液圧転写用インクにおいては、その樹脂成分は、2～15重量%の短油性アルキッド樹脂に3～20重量%のニトロセルロースが添加して構成され、可塑剤は、2～7重量%のフタル酸ジブチル等から構成され、液圧転写用インクは、これらの成分に5～40重量%の着色顔料と残りの重量%の溶剤とから成っている。

ニトロセルロースは、樹脂成分自体の硬さを高めるように調整する作用を有するが、樹脂自体の硬さが比較的高いため、転写時に、インクの伸展性の不足によって印刷パターンを円滑に伸展しながら転写することができない欠点があった。印刷パターンが充分に伸展しないと、印刷パターンは被転写体の表面に倣って密着することができないため、非密着部分が形成されてピンホールを生ずる。

既に述べたように、転写前に、転写フィルム上に施された印刷パターンである乾燥インクは、活性剤によって溶解されて接着性を復元する。

しかし、活性剤で乾燥状態の印刷パターンを膨潤しても、印刷インクの部分溶解や溶解不足による転写パターンの乱れを生じたり、印刷インクが溶解しすぎてインクドットの元の状態が崩れ、パターンがぼける現

象が発生して明瞭な転写パターンを得ることができなかつたりすることがあった。特に、印刷インクの過剰溶解は、活性剤の塗布量が多過ぎる場合に生じ、この過剰溶解は、印刷パターンが被転写体に転写された際のパターンがシャープさ（鮮明さ）を失うので、活性剤の塗布量は、転
5 写パターンの鮮明度の上からは余り多くない方がよい。

活性剤は、元来、乾燥した印刷インクを膨潤してその粘性を復元する作用を有しており、インクの部分溶解、溶解不足による転写パターンの乱れや過度の溶解による転写パターンのぼけを適度の量の活性剤を用いても有効に防止することは難しく、これは、印刷インクの特性を改善し
10 て対処するしかない。

従って、本発明の1つの目的は、被転写体に印刷される転写パターンが少なくともサンシャイウェザーメータによる測定で3000時間程度（以下3000時間程度の耐候時間と称する）の耐候性を有し、屋外用被転写体の液圧転写に有効に適用することができるにある。

15 本発明の他の目的は、被転写体に印刷される転写パターンが少なくとも3000時間の耐候時間有し、屋外用被転写体の液圧転写に有効に適用することができ、且つアルキッド樹脂をベースとする樹脂成分を有するインクの硬さ及び粘性を改善して転写パターンの乱れ、ぼけを有効に防止すると共にインクの伸展性を維持することにある。

20 本発明の更に他の目的は、被転写体に印刷される転写パターンが少なくとも3000時間程度の耐候時間を有して屋外用被転写体の液圧転写に有効に適用することができ、また木目パターンの如きインクチャージ量が多くインクの伸びの良さが要求される印刷パターンを容易に得ることにある。

25 本発明の更に他の目的は、被転写体に印刷される転写パターンが少なくとも3000時間程度の耐候時間を有して屋外用被転写体の液圧転写

に有效地に適用することができ、また大理石パターンの如きインクチャージ量が比較的少ない場合に適したインクの伸びを有する印刷パターンを容易に得ることにある。

本発明は、上記の目的を達成することができる液圧転写用インク、この液圧転写用インクによって印刷された印刷パターンを有する液圧転写用フィルム、この液圧転写用フィルムを用いて得られた転写パターンを有する液圧転写品及びこの液圧転写品を得る液圧転写方法を提供することにある。

10 発明の開示

(主たる特徴)

本発明の第1の特徴は、樹脂成分と着色顔料とから成り、少なくとも青色、黄色、赤色の3色の印刷インクを含む液圧転写用インクセットであって、前記青色インクの着色顔料は、フタロアシンブルーであり、
15 前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また前記赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であることを特徴とする液圧転写用インクセットを提供することにある。

本発明の第2の特徴は、液溶性又は液膨潤性のベースフィルムと前記ベースフィルムに印刷された印刷パターンとから成る液圧転写用フィルムであって、前記印刷パターンは、樹脂成分と着色顔料とから成り、青色、黄色、赤色、白色、黒色の印刷インクのうち黄色、赤色のいずれかか又は黄色、赤色を含む複数の色の印刷インクを用いて印刷され、前記青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であり、白色インクの着色顔料は、チタン白であり、黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックであることにある。
25

本発明の第3の特徴は、被転写体に液圧を利用して転写フィルム上の印刷パターンを転写して形成された液圧転写品であり、前記印刷パターンは、樹脂成分と着色顔料とから成り、青色、黄色、赤色、白色、黒色の印刷インクのうち黄色、赤色のいずれかか又は黄色、赤色を含む複数の色の印刷インクを用いて印刷され、前記青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であり、白色インクの着色顔料は、チタン白であり、黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックであることがある。

10 本発明の第4の特徴は、被転写体に液圧を利用して転写フィルム上の印刷パターンを転写する液圧転写方法であって、前記印刷パターンは、樹脂成分と着色顔料とから成り、青色、黄色、赤色、白色、黒色の印刷インクのうち黄色、赤色のいずれかか又は黄色、赤色を含む複数の色の印刷インクを用いて印刷され、前記青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であり、白色インクの着色顔料は、チタン白であり、黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックであり、前記転写フィルム上の乾燥された印刷パターンを活性剤で活性化処理した後、前記印刷パターンを前記被転写体に液圧転写することにある。

15 20

本発明の第5の特徴は、被転写体に液圧を利用して転写フィルム上の印刷パターンを転写する液圧転写方法であって、前記印刷パターンは、樹脂成分と着色顔料とから成り、青色、黄色、赤色、白色、黒色の印刷インクのうちのいずれか1つの印刷インク又は複数の色の印刷インクの配合インクを用いて印刷され、前記青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン

黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であり、白色インクの着色顔料は、チタン白であり、黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックであり、前記転写フィルム上の印刷パターンが乾燥される前に、前記印刷パターンを前記被転写体に液圧転写することにある。

5 青色と黄色と赤色とのインクは、グラビア印刷法でドットの集合体として意匠構成するのに必ず用いられるインクであり、これらのインクは、プロセスカラー印刷に用いられる場合のように原色のまま、あるいは特色印刷に用いられる場合のようにこれらの原色インクを配合して得られた配合色として用いられる。原色インクと配合インクとを併用することがあることはもちろんである。従来技術でも使用されている青色の着色顔料のフタロシアニンブルーは、元来、3000時間以上の耐候性を有するが、他の黄色と赤色とのインクが耐候性を有しなければ、転写パターンの耐候性のバランスが崩れ、全体的に3000時間以上の耐候時間を期待することができない。

10 15 本発明のインクセットにおいて、黄色の着色顔料のイソインドリノン黄と赤色の着色顔料のキナクリドン赤とは、従来技術の黄色の着色顔料のジスアゾエローや赤色のパーマネントレッドに比べて著しく高い3000時間以上の耐候時間有し、従ってこれを青色の着色顔料のフタロシアニンブルーと共に用いると、転写パターンの耐候性のバランスを維持して全体的に3000時間以上に耐候時間を高めることができることが解る。

20 25 本発明の主たる特徴において、液圧転写用インクセットは、更に、白色インク、黒色インクの一方又は双方を含むことができ、この場合、白色インクの着色顔料は、アナターゼ型のチタン白であり、また黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックである。

グラビア印刷法は、3原色を混合しても出せない本来の黒色を出すた

めに黒インクのドットを付加したり、同じく3原色の混合では出せない本来の白色を出すために白インクのドットを付加することがある。この白インク用の着色顔料のアナターゼ型のチタン白及び黒インク用の着色顔料のカーボンブラックは、従来から使用されているものであるが、これらは、元来、3000時間以上の耐候時間有し、従ってこれらの色の着色顔料は、本発明でそのまま用いることができる解る。

(第1の付加的な特徴)

また、各色のインクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可塑剤と顔料とから成っていてるものとすることができます、この場合、樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂2～15重量%にセルロースアセトブチレート3～20重量%を添加して構成され、可塑剤は、黒インクについては、2～4重量%の含有量を有し、黒以外のインクについては、0.01～2重量%の含有量を有するのが好ましい。

この特徴は、インクの樹脂成分中、従来のニトロセルロースをセルロースアセトブチレートに変更したことと、それに伴って可塑剤の成分比を少なくしたことにある。

セルロースアセトブチレートは、短油性アルキッド樹脂よりも硬いが、ニトロセルロースよりも柔らかく、従ってニトロセルロースをセルロースアセトブチレートに変更すると、インクの樹脂成分自体を柔らかくし、被転写体への印刷パターンの伸展性を向上し、インクの溶解不足又は部分溶解による転写パターンの乱れを防止する。

しかし、セルロースアセトブチレートの添加量を従来技術のインクに用いられているニトロセルロースの添加量と同じにすると、インク組成物が柔らかすぎるため、活性化処理時のインクの過剰溶解による転写パターンのぼけを防止することができなくなる。

黒インクについては、印刷インクの可塑剤の含有量を2～4重量%と

し、黒以外のインクについては、印刷インクの可塑剤の含有量を0.0
1～2重量%として、従来技術のアルキッド樹脂をベースとする印刷イ
ンクに比べて可塑剤の添加量を少なくすると、インクの柔らかさを調整
しインクの膨潤時はもちろん、インクの乾燥時のインクの硬さも適切に
5 整えることができる。これは、活性化処理時に、インクの過剰溶解を防
止して転写パターンの鮮明度を向上するのに役立つ。

(第2の付加的な特徴)

更に、各色のインクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可
塑剤と上記の主たる特徴で述べられた構成の顔料とから成っていても
10 のとすることができますが、樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂に低分子
量のニトロセルロースを添加して構成される。

(第3の付加的な特徴)

また、各色のインクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と顔
料とから成っていてものとすることができますが、樹脂成分は、短油性
15 アルキッド樹脂に高分子量のニトロセルロースと低分子量のニトロセル
ロースとを添加して構成される。

これらの第2と第3との付加的な特徴は、青色インクの着色顔料であるフタロシアニンブルー、黄色インクの着色顔料であるイソインドリノン黄、赤色インクの着色顔料であるキナクリドン赤、白色インクの着色
20 顔料であるチタン白、黒色インクの着色顔料であるカーボンブラックと樹脂成分としてのニトロセルロースとの組合せにあるが、これは、樹脂成分であるニトロセルロースがこれらの顔料の分散性を向上し、発色性を向上するのに役立つ。若し、樹脂成分として第1の付加的な特徴であるセルロースアセトブチレートを用いると、この分散性がやや低下する
25 ので、発色性も低下する。

従って、樹脂成分として第1の付加的な特徴であるセルロースアセト

ブチレートを用いるか、第2又は第3の付加的な特徴である低分子量のニトロセルロースを用いるかは、発色性と伸展性とのどちらを優先するかで定まる。

また、第2の付加的な特徴と第3の付加的な特徴とは、発色性の向上
5 を期待して着色顔料に組合せられる樹脂成分をニトロセルロースとすることで共通するが、第2の付加的な特徴では、樹脂成分が低分子量のニトロセルロースを用いているのに対して第3の付加的な特徴では、高分子量のニトロセルロースと低分子量のニトロセルロースとを組合せており、このため第2の付加的な特徴のインクは、第3の付加的な特徴のイ
10 ンクよりも伸展性が高く、従って前者は木目模様等を印刷する場合のようにインクチャージ量の多い印刷に適しており、また後者は大理石模様等を印刷する場合のようにインクチャージ量の少ない印刷に適している
。

15 発明を実施するための最良の形態

本発明の液圧転写用インクを使用して液圧転写する基本的な方法は、
例えば米国特許第4, 010, 057号及び第4, 436, 571号明細書に記載されているような従来技術の方法と同様であるが、米国特許
第4, 436, 571号明細書に記載されている方法の概略を先ず以下
20 に説明する。

液圧転写に用いられる転写フィルムは、ポリビニールアルコール樹脂
から成る液溶性又は液膨潤性のベースフィルム上に、木目模様や大理石
模様等の印刷パターンを本発明の印刷インクを用いてグラビア印刷法等
によって印刷して作られる。この転写フィルムは、乾燥後、ロール巻き
25 するかカットシートの束として転写フィルムサプライとして保管される
。

被転写体にこの転写フィルム上の印刷パターンを転写する場合には、転写槽に転写フィルムを供給する前に、転写フィルムサプライから一連の転写フィルム又は各一枚毎の転写フィルムを繰り出し、ロールコーダ等の塗布手段を通して転写フィルム上の印刷パターンに活性剤を塗布し

5 、活性化処理する。

この処理に用いられる活性剤は、印刷インクを乾燥状態から膨潤状態に復元して印刷パターンを恰も印刷直後の粘着性を有する状態にするものであるが、被転写体がアンダーコートされている場合には、このアンダーコートの層を急激に溶解させることなく、またこのアンダーコー
10 トの溶剤と親和性がある成分を含んでいることが好ましい。このような活性剤としては、例えば特開平8-238897号公報に記載されている活性剤組成物が好適に用いられる。

このような活性化処理が施された印刷パターンを有する転写フィルムは、適宜のフィルム供給手段によって転写槽内の液面上に印刷パターン
15 を上にして供給される。転写フィルムのベースフィルムは、転写槽内の液体、典型的には水によって膨潤し軟化され、一方その上の印刷パターンは転写槽内の転写領域に到達する前に活性化処理によって既に充分に膨潤し転写可能な状態に復元している。

被転写体搬送手段は、被転写体を転写槽内の転写領域にある転写フィ
20 ルムに接触しつつ転写フィルムと共にその一部又は全部が液体に浸漬するように搬送する。従って、転写フィルム上の印刷パターンは、被転写体が液体に浸漬する際の液圧によって被転写体の表面に転写され、密着される。印刷パターンは、そのインクの伸展性によって被転写体の屈曲面及び複雑な凹凸表面に倣ってその表面に密着する。

25 被転写体搬送手段は、印刷パターンが付着された被転写体を液面から引き上げ、この被転写体を表面処理室に搬送する。表面処理室内の湯水

シャワーが被転写体に浴びせられて転写フィルムのベースフィルムの残存部分を洗い流し、その後、表面処理室内で熱風が被転写体に吹きつけられてインク及び活性剤中に含まれる溶剤を揮発させ、更に必要に応じて被転写体にトップコートが施される。

5 尚、米国特許第4,010,057号明細書に記載されているように、転写フィルムは、ベースフィルム上に印刷パターンを印刷した後、乾燥する前に、転写槽に供給して液圧転写するのに利用することもでき、この場合には、活性化処理が不要となる。

被転写体は、転写槽の液体に浸漬する際に、空気が被転写体と転写フィルムとの間に入り込むことがないように、適宜の姿勢で搬送される。また、転写槽内の液体は、所定の速度の流れが付与されて転写フィルムを所定の速度で転写領域に移動させ、被転写体は、この転写フィルムの速度に相応する速度で液体に浸漬される。

本発明の液圧転写用インクの主たる特徴は、少なくとも樹脂成分と着色顔料とから成っており、少なくとも青色、黄色、赤色の3色の印刷インクを含む液圧転写用インクセットを対象とし、青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であることがある。

20 この液圧転写用インクセットは、白色インク、黒色インクの一方又は双方を更に含むことができ、この場合、白色インクの着色顔料は、アナターゼ型のチタン白であり、また黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックである。

本発明のインクセットは、従来技術の5色の印刷インクのうち黄色インクの着色顔料のジスアゾエローをイソインドリノン黄に変更し、また赤色インクの着色顔料のパーマネントレッドをキナクリドン赤に変更し

ている点で従来技術のインクセットと異なる。

被転写体に転写すべき印刷パターンをベースフィルム上にグラビア印刷法によってドット印刷するために、青色と黄色と赤色との原色インク又はこれらの配合インクが用いられるが、印刷パターンにこれらの3原色では出せない本来の黒を出すために黒インクを付加的に用いたり、またこれらの3原色の混合では出せない白色を出すために白インクを付加的に用いたりする。

既に述べたように、この印刷に用いられるすべての印刷インクが所定の耐候性を有しなければ、過酷な外部雰囲気に曝されて用いられる屋外用の液圧転写品の転写パターンの色調のバランスが崩れてその屋外品自体の寿命に相応する耐候性を付与することができない。

本発明のインクセットにおいて、黄色インクの着色顔料のイソインドリノン黄と赤色インクの着色顔料のキナクリドン赤とは、従来技術の黄色の着色顔料である耐候時間が500時間（これは後に述べるJISのサンシャインウェザーメータによる耐候試験での耐候時間を意味する、以下同じ）のジスアゾエローと赤色の着色顔料である耐候時間が100時間のパーマネントレッドに比べて著しく高い3000時間以上の耐候時間有し、従ってこれを元来耐候時間が3000時間以上である青色の着色顔料のフタロシアニンブルーを含む青色インクと共に、又はこの青色インク及び同様に元来耐候時間が3000時間以上である白色の着色顔料のアナターゼ型のチタン白を含む白インク、耐候時間が3000時間以上である黒色の着色顔料のカーボンブラックを含む黒インクと共に用いると、転写パターンを構成するこれらの3原色又はその配合色及び白色、黒色のドットとの集合体の耐候時間を全体的に3000時間以上に高めることができる。

上記の各種の着色顔料を含む種々の色のインクをベースフィルム上に

塗布して得られた転写フィルムを用いてアルミニウム製のテストピースにこの転写フィルムのインクの層を水圧転写して得られた転写層を有するサンプルについて、J I Sに基づくサンシャイウェザーメータによる耐候試験を行った。尚、この耐候試験には、後の表2に掲げられた本発明の具体的な実施例による組成を有する各種色のインクが用いられた。

この耐候試験は、各サンプルをその25分毎を1サイクルとすると、この1サイクルの25分の間キセノンランプによってサンプルに連続的に光を照射し、またこの25分の間のうち最初の5分間は、更にシャワーによって水を吹き付け、これを種々の試験時間について繰り返し行って得られた被試験サンプルと、この試験を行わなかったが、同じく水圧転写して得られた同じ色の転写層を有する非試験サンプルとを目視又は色差計によって比較してどの試験時間で変色したり褪色したりしたかを確認して行われた。顔料、即ち印刷インクの3000時間以上の耐候時間は、少なくとも5年以上の耐用年数に相応し、従ってこのような耐候時間有する印刷インクだけから成るインクセットは、転写パターンの色の経時的変化のバランスを維持することができてそれ自体の寿命が少なくとも5年以上の屋外品の表面に転写すべき印刷パターンを印刷するのに好適である。

本発明の液圧転写用インクセットの各色のインクは、典型的には、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可塑剤と顔料とから成っていて。本発明の顔料に関する上記の主たる特徴に付随する第1の付加的な特徴は、これらのインクの溶解不足又は部分溶解による転写パターンの乱れ、過剰溶解による転写パターンのぼけを防止し、且つ被転写体への印刷パターンの伸展性を向上して被転写体への密着を改善するために、樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂2~15重量%にセルロースアセトブチレート3~20重量%を添加して構成され、可塑剤は、黒インクに

については、2～4重量%の含有量を有し、黒以外のインクについては、0.01～2重量%の含有量を有することにある。可塑剤としては、典型的には、フタル酸ジブチルが最適であるが、それ以外の可塑剤成分を用いることもできる。

5 本発明の液圧転写用インクの具体的な成分比の例を従来技術の液圧転写用インクの具体的な成分比の例を掲げると、下記の表1の通りである。

10

15

20

25

表 1

| 成 分 | | 成 分 比(重量%) | |
|--|--|------------|--------|
| | | 本発明 | 従来技術 |
| 樹脂成分 | 短油性アルキッド樹脂 | 2 ~ 1.5 | |
| | ニトロセルロース | - | 3 ~ 20 |
| | セルロースアセト ブチレート | 3 ~ 20 | - |
| 可塑剤(フタル酸ジブチル) (黒インクの場合) (黒以外のインクの場合) | 2 ~ 4 0.01 ~ 2 | 4 ~ 7 | 2 ~ 4 |
| | | | |
| 顔 料 | 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (イソインドリノン黄) 赤色顔料 (キナクリドン赤) 黒色顔料 (カーボンブラック) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | 5 ~ 40 | - |
| | 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (ジスアゾエロー) 赤色顔料 (ペーマネントレッド) 黒色顔料 (カーボンブラック) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | - | 5 ~ 40 |
| | 溶 剂 | 残部 | |

顔料は、各色毎に、先に述べた耐候時間が3000時間以上の着色顔料を含むが、これらの顔料に別異の加飾効果を与える目的でアルミニウ

ム粉、パール雲母粉、真鍮粉等の金属粉顔料を添加することができる。

また溶剤としては例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン等が用いられる。

上記表1に示される成分比において、短油性アルキッド樹脂の成分比
5 は、2～15重量%の範囲内で、着色顔料が多い場合に少なく、着色顔
料の色が薄い場合に多くして印刷インクの濃度を調整する。ニトロセル
ロース又はセルロースアセトブチレートの成分比は、それぞれ3～20
重量%の範囲内で、インクを柔らかくして膨潤時の粘性を低めに調整す
る場合には少なく、インクを硬くして膨潤時の粘性を高めに調整する場
10 合には多くしてインク中の樹脂成分の硬さを調整する。また、顔料の成
分比は、5～40重量%の範囲で、発色性の差をカバーするように設定
してすべての色のインクが同様の発色性を示すように調整する。

これらの成分比は、被転写体の材質、大きさ、液圧転写の速度等の液
圧転写の条件に応じて上記の範囲内で設定される。

15 上記の表1から解るように、本発明の液圧転写用インクの第1の付加
的な特徴は、(1)従来技術の液圧転写用インクの樹脂成分中のニトロ
セルロースをセルロースアセトブチレートに変更して従来のニトロセル
ロースと同じ成分比とすることと、(2)可塑剤の成分比を従来技術の
可塑剤の成分比よりも少ない0.01～4重量%とし、この成分比は、
20 黒インクについては2～4重量%とし、それ以外のインクについては0
.01～2重量%とすることとの組合せにある。

セルロースアセトブチレートは、セルロースに硝酸と酢酸とを加えて
得られた混合エステルであり、このエステルは、短油性アルキッド樹脂
よりは硬いが、ニトロセルロースよりは柔らかく、またニトロセルロー
25 スよりは吸湿性が低い特性を有する。短油性アルキッド樹脂は不乾性樹
脂であるので、インクの溶剤が揮発してインクが乾燥した後には、セル

ロースアセトブチレートは、この不乾性のアルキッド樹脂のべたつきを少なくし見掛け上乾燥したかのようにしてごみの付着を回避し、またセルロースアセトブチレートは、柔らか過ぎるアルキッド樹脂に、インクの部分溶解を起こすことがないような程度の硬さを付与する機能を有する。更に、硬いニトロセルロースをそれよりも柔らかいセルロースアセトブチレートに変えたために、短油性アルキッド樹脂の柔らかさを生かすことができ、これは、転写パターンの鮮明度を高めるために活性剤の塗布量を少なくしても、短油性アルキッド樹脂の柔らかさによるインクの伸展性を維持しつつ、部分溶解によるインクのずれや溶解不足による10 インクの塊の残りを起こしたりした場合に生ずる転写パターンの乱れを防止することができる。インクの伸展性の向上は、被転写体の表面への密着性の不足によってピンホールを起こすのを有效地に防止する。

また、本発明の第1の付加的な特徴において、インクの可塑剤の含有量を従来技術のインクの可塑剤のそれよりも少なくした理由は、樹脂成分の硬さを総体的に低くしたことに伴ってインクが全体的に過剰溶解により流動性が高すぎて印刷時のインクの所定のドット状態が崩れ、転写パターンがぼけたり、インクが伸び過ぎて転写パターンが淡くなったりするのを防止するためである。

黒の着色顔料はカーボンブラックの如き無機質顔料であるため、黒インクの場合には、可塑剤の成分比を2~4重量%と比較的多くし、また黒以外のインクの場合には、可塑剤の成分比を0.01~2重量%とする。

次に、本発明の主たる特徴と第1の付随的な特徴とを備えた実施例と従来例とによる液圧転写用インクを用いて多色グラビア印刷法によって25 ポリビニルアルコール樹脂のベースフィルムに大理石模様を印刷して形成された転写フィルムを使用し、この転写フィルムに種々の塗布量で活

性剤を塗布し、サンドペーパで表面を種々の粗さにした種々の A B S 樹脂板の被転写体に、この転写フィルムから大理石模様を液圧転写して印刷して種々のサンプル（液圧転写品）を得た。尚、このサンプルに使用された印刷インクの色は、青色、黄色、赤の 3 原色であった。

5 これらのサンプルについて、転写パターンのピンホールの発生度合いを確認する試験と、これらのサンプルに使用されたのと同じインクを用いた転写フィルムについてインクの付き回り性を確認する円筒テストを行った。

円筒テストは、円筒状のテストピースの表面にその軸線方向に沿って
10 転写フィルムから液圧転写によって曲面印刷し、このテストピースの表面のインクの付き回りを確認する試験である。この試験では被転写体が円筒状であるため、転写の際に、絵柄は相当な変形応力を受けて変形し、この変形応力の程度及びその規模はインクの特性に応じて変化するので、絵柄の変化（インクの付き回り）からインクの特性を判断すること
15 ができる。

これらの例で使用された本発明及び従来技術の印刷インクは、下記の表 2 に示される特定の成分比を有していた。尚、この表には上記サンプルでは使用されていない 3 原色以外の色のインクの成分比も示されている。

表 2

| インクの成 分 | | 本発明の具体例 (重量%) | 従来例 (重量%) |
|---------------------------------------|--|------------------|--------------|
| 短油性アルキッド樹脂 | | 3 | 3 |
| ニトロセルロース | | — | 1 2 |
| セルロースアセト ブチレート | | 1 2 | — |
| フタル酸ジブチル (黒インクの場合) (黒以外のインクの場合) | | 2 1 | 4 3 |
| 10 風 | 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (イソインドリノン黄) 赤色顔料 (キナクリドン赤) 黒色顔料 (カーボンブラック) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | 5 ~ 4 0 | — |
| 15 料 | 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (ジスアゾエロー) 赤色顔料 (ペーマネントレッド) 黒色顔料 (カーボンブラック) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | — | 5 ~ 4 0 |
| 20 | 溶 剤 | 残部 | |

また、この試験で用いられた活性剤は、先に述べた特開平8-238
25 897号公報に開示されている特定の成分比のものであり、これは下記
の表3に示す組成を有していた。

表 3

| 活性剤の成分 | (重量部) |
|-------------------------|-------|
| 短油性アルキッド樹脂 | 20 |
| セルロースアセト ブチレート | 1 |
| ブチルセロソルブ (溶剤) | 30 |
| ブチルカルビトール アセテート (溶剤) | 80 |
| フタル酸ジブチル (可塑剤) | 30 |

10

これらの大理石模様のサンプルについて先に述べたような J I S に基づくサンシャインメータによる耐候試験を行ったが、この耐候試験では 3000 時間以上経過してもサンプルの表面の転写パターンが変色したり褪色したりすることがないことが確認された。従って、これらのサンプルは、5 年以上経過しても転写パターンの変色や褪色が生ずることがないことが理解される。尚、転写パターンに白色のインクが含まれている場合でも、この白色インクは、元来、3000 時間以上の耐候時間を有するので、この白色インクを含むインクセットで得られた転写パターンも同様に 5 年以上の寿命を有することは充分に推察される。

15

一方、従来例によるインク中、黄色と赤色とのインクは、既に述べたように、J I S のサンウェザメータによる測定でそれぞれ 500 時間、1000 時間の耐候時間有するに過ぎないので、これらのインクを使用した転写フィルム上の印刷パターンから得られた転写パターンは、1 年未満で変色したり褪色したりすることが理解される。

20

次に、これらのサンプルについてピンホールの程度を確認する試験の結果とこれらのサンプルに使用されたのと同じ転写フィルムについて行

われた円筒テストの結果とが表4に示されている。この表4において、活性剤の塗布量の変化を塗布用グラビアロールの番手で表し、またサンプルである被転写体の粗面の程度をサンドペーパの番手で表し、それぞれのサンプルの表面の印刷パターンにピンホールがあった時には『×』
 5 、ピンホールがなかった時には『○』で表している。グラビアロールの番手の下2桁の数字はグラビアロールの溝の深さ (μm) を示し、また番手の括弧内に示されている数字は活性剤の塗布量 (g/m^2) を示す。尚、グラビアロールの周面の溝が深いほど、多量の活性剤が塗布されることを意味し、またサンドペーパの番手の数字が小さいほど粗く被転
 10 写体の表面が粗くなることを意味する。

また、円筒テストでインクの付き回りが実用上問題があるか否かを『問題有』『問題無』で示している。

表4

| 15 | 転写フィルムに使用されたインク | 活性剤塗布用グラビアロール | 被転写体粗面形成用 サンドペーパ(番手) | | | | | 円筒 テスト |
|----|-----------------|----------------------------------|-------------------------|-----|------|------|------|-----------|
| | | | 600 | 800 | 1000 | 1200 | 1500 | |
| 20 | 従来例 | #100-35 (7g/m ²) | × | × | × | × | ○ | 問題有 |
| | 実施例 | | × | ○ | ○ | ○ | ○ | 問題無 |
| 25 | 従来品 | #100-45 (10g/m ²) | × | ○ | ○ | ○ | ○ | 問題無 |
| | 実施例 | | × | ○ | ○ | ○ | ○ | 問題無 |

この表4から解るように、サンプルの被転写体の表面を番手600のサンドペーパで処理して相当に粗くすると、本発明の実施例と従来例とのいずれの場合にもピンホールが発生するが、800以上の粗さが小さいサンドペーパで処理した被転写体に印刷された場合には、活性剤の塗

布量が少ない従来技術の印刷インクを用いたサンプルを除いてピンホールが発生しなかった。

即ち、本発明の実施例も従来例も、活性剤の塗布量が多くてインクの溶解が充分に行われれば、被転写体の表面が多少粗くてもピンホールを5発生することがないが、活性剤の塗布量が少なくてインクの溶解が不充分であると、従来のインクでは被転写体の表面がそれほど粗くなくてもピンホールを発生することが解る。これは、従来例のインクが硬く、伸展性に乏しいため、被転写体の凹凸表面に追従することができないことに起因する。一方、本発明の実施例によるインクは伸展性を有し、比較10的粗い面を有する被転写体にも容易に追従して密着するので、ピンホールを発生し難い。

従来例のインクでも活性剤の塗布量を多くすれば、ピンホールの発生を防止することができても、反面、後に表5を参照して述べるように、多量の活性剤を塗布すると、製品の絵柄がぼけて不鮮明になるので、活性剤の塗布量が少なくとも被転写体の粗い面に有効に追従してピンホールを発生することがない本発明の実施例によるインクが優れていることが解る。

円筒テストの結果を見ると、同様に、活性剤の塗布量が多ければ、従来例のインクも実施例のインクのいずれもテストピースへのインクの付20き回りがよかつたが、活性剤の塗布量が少ないと、従来例のインクはテストピースへのインクの付き回りが悪いことが確認された。絵柄の鮮明さを得るために、活性剤の塗布量が少ないとよいので、実施例のインクが従来例のインクに比べて優れていることが解る。

次の表5は、本発明の上記実施例によるサンプルと従来例によるサン25プルについて、活性剤の塗布量を種々変えて得られた絵柄の鮮明度を試験した結果を示す。この表において、活性剤塗布用グラビアロールの

番手の下 2 衍は同様にしてロール溝の深さ (μm) を示し、この深さが大きいほど塗布量が多いことを意味する。

また、表 5 中の試験結果の数字は、従来例のインクにグラビアロール # 100-45 (ロール溝の深さが $4.5 \mu\text{m}$) を用いて活性剤を塗布した場合 5 の液圧転写品 (サンプル) の転写パターンの鮮明度を目視評価で 5 点とし、それと比較してサンプルの転写パターンの鮮明度を評価した数字であり、数字が大きいほど絵柄が鮮明で良好な結果が得られたことを示す。

表 5

| 転写フィルムに 使用されたインク | グラビアロール | | |
|---------------------|----------|----------|----------|
| | # 100-35 | # 100-45 | # 100-60 |
| 従来例のインク | - | 5 | 4.5 |
| 実施例のインク | 8 | 7.5 | - |

表 5 から解るように、従来例のインクを用いて絵柄の鮮明度を出せるのは、最小の塗布量でも # 100-45 のグラビアロールで活性剤を塗布した場合であり、それよりも活性剤の塗布量が少ない # 100-35 のグラビアロールで活性剤を塗布すると、絵柄が鮮明になるというよりは、インクの 20 溶解不足又は部分溶解によって転写パターンの乱れが発生することが確認された。これは、従来例のインク自体の硬さに起因している。また、逆に活性剤の塗布量が多い # 100-60 のグラビアロールで活性剤を塗布すると、表 5 に示すように、サンプル上の転写パターンの鮮明度が『4.5』に落ちている。

これに対して、本発明の実施例のインクは、活性剤の塗布量が最も少ない # 100-35 のグラビアロールを用いて活性剤を塗布すると、サンプル

上の転写パターンは遙かに良好な鮮明度『8』を有し、それより塗布量が多い#100-45のグラビアロールを用いて活性剤を塗布すると、転写パターンの鮮明度は『7.5』とやや落ちるが、それでも従来例の同じ活性剤塗布量の場合の鮮明度『5』よりも遙かに良好であることが解る。

5 これは、本発明の実施例では、インク自体が部分溶解も溶解不足も起こさないし、過剰溶解も起こさない適度の硬さ及び粘性を有することに基づく。

上記の表4及び5では、従来例も本発明の実施例も、表2に示す組成比を有するインクと表3に示す組成比を有する活性剤とを用いて3つの試験を行った結果のみを示しているが、本発明のインクを表1に示す範囲内で組成比を種々変えて同じ試験を行ったところ、全く同様の結果が得られたことが確認された。

次に、本発明の第2の付加的な特徴について述べると、本発明に用いられる液圧転写用インクセットの各色のインクは、上記第1の付加的な特徴と同様に、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可塑剤と顔料とから成っていてものであるが、樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂に低分子量のニトロセルロースを添加して構成されている。

この第2の付加的な特徴は、青色インクの着色顔料であるフタロシアニンブルー、黄色インクの着色顔料であるイソインドリノン黄、赤色インクの着色顔料であるキナクリドン赤、白色インクの着色顔料であるチタン白、黒色インクの着色顔料であるカーボンブラックと樹脂成分としてのニトロセルロースとの組合せにあるが、これは、樹脂成分であるニトロセルロースがこれらの顔料の分散性を向上し、発色性を向上するのに役立つ。若し、樹脂成分として第1の付加的な特徴であるセルロースアセトブチレートを用いると、この分散性がやや低下するので、発色性も低下する。

次に、この第2の付加的な特徴を有する液圧転写用インクの具体例を下記の表6に示す。

表 6

5

10

15

25

| インクの成分 | (重量部) |
|--|---------|
| 短油性アルキッド樹脂 | 5. 5 |
| 低分子量ニトロセルロース | 9. 6 |
| 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (イソインドリノン黄) 赤色顔料 (キナクリドン赤) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | 8 ~ 4 0 |
| 黒色顔料 (カーボンブラック) | 1 2 . 0 |
| フタル酸ジオクチル (可塑剤) | 4. 0 |
| ワックス | 0. 9 |
| 溶 剤 | 残 部 |

尚、ワックスは、保存中にインク中の顔料の沈下を抑制する機能を有し、従ってワックスを添加すると、印刷時に、インクの攪拌作業を省略することができるので有利である。

この表6の組成を有するインクは、樹脂成分に低分子量のニトロセルロースを含んでいるので、第1の付加的な特徴ほどではないが、高分子量又は高い分子量部と低分子量との両方のニトロセルロースを含む場合に比べて高い伸展性を有し、木目模様等のインクチャージ量の多い印刷パターンを印刷するのに適している。

最後に、本発明の第3の付加的な特徴について述べると、この第3の付加的な特徴を備えた液圧転写用インクセットの各色のインクも、上記第1の付加的な特徴とは異なって、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と顔料とから成っているが、樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂に
5 高分子量のニトロセルロースと低分子量のニトロセルロースとの適宜の割合で添加して構成されている。

この第3の付加的な特徴も、インクの樹脂成分中、ニトロセルロースを有するので、第2の付加的な特徴のインクと同様に、インクの発色性を向上するのに役立つが、高分子量のニトロセルロースを含み、且つ可
10 塑剤を含んでいないので、第2の付加的な特徴のインクに比べて伸展性が低く、大理石模様等のインクチャージ量の少ない印刷パターンを印刷するのに適している。

この第3の付加的な特徴を有する液圧転写用インクの具体例を下記の表7に示す。

15

20

25

表 7

| インクの成分 | (重量部) |
|--|-------|
| 短油性アルキッド樹脂 | 2.5 |
| 高分子量ニトロセルロース | 1.4 |
| 低分子量ニトロセルロース | 2.5 |
| 青色顔料 (フタロシアニンブルー) 黄色顔料 (イソインドリノン黄) 赤色顔料 (キナクリドン赤) 白色顔料 (アナターゼ型チタン白) | 8~40 |
| 黒色顔料 (カーボンブラック) | 12.0 |
| 溶 剤 | 残 部 |

15

尚、本発明において、第1の付加的な特徴であるセルロースアセトブチレートを用いるか、第2又は第3の付加的な特徴であるニトロセルロースを用いるかは、発色性と伸展性とのどちらを優先するかによって定められる。発色性と伸展性との両方を求めるべしとすると、第2の付加的な特徴のインクが転写品の外観仕上がりが多少好ましいことが解る。また、表6及び表7に示す組成のインクを用いて水圧転写して得られた転写パターンを有するサンプルについて表2の実施例のインクを用いて得られた転写パターンを有するサンプルについて行ったのと同様の耐候試験を行ったところ、同様に3000時間以上の耐候時間を有することが確認された。

25

本発明の液圧転写用インクは、ABS樹脂から成る被転写体の外に、

種々材質の被転写体に印刷パターンを転写するのに用いることができる。例えば、アクリル樹脂、A S 樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスチロール樹脂、ノリル樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂の如き熱可塑性、熱硬化性樹脂の単独の形態又はF R Pの形態
5 の成形品、金属、木、石等の他の適宜の有機性又は無機性の材料から成る被転写体にも適用することができる。

また、転写フィルム上の乾燥インクを膨潤する活性剤は、転写フィルムを液面に浮かべる前に転写フィルム上に塗布する外に、転写フィルムを液面に浮かべた直後又は転写フィルムのベースフィルムが転写槽内の
10 液体（水）によって膨潤した後に塗布してもよい。転写フィルムが液面上に浮かべられる前ではグラビアロールを用いたロールコータによって塗布されるが、転写フィルムが液面上に浮かべられた後では、スプレーコータによって塗布される。

更に、既に述べたように、ベースフィルムに印刷パターンを印刷して
15 転写フィルムを形成した後、そのインクが乾燥する前に、この転写フィルムを転写槽に供給して被転写体に液圧転写する技術にも本発明の液圧転写用インクを適用することができる。この場合には、転写フィルム上の印刷パターンは、湿潤状態にあるので、活性剤を塗布する必要がないが、この湿潤状態は、本発明の第1の付加的な特徴によって、乾燥後の
20 活性化処理した状態と同様に、良好な伸展性を維持しつつ、適度な硬さと伸展性を有し、転写パターンの乱れを生ずることがない上に、絵柄の鮮明度を失うこともなく、また密着不備によるピンホールの発生も吸水による経時的な劣化も生ずることがない優れた転写パターンを得ることができることが確認されている。

このように、本発明は、自動車のボンネット、フェンダー等のように長期に渡って過酷な外部雰囲気に曝される屋外品の表面に液圧転写によってパターンを印刷するのに好適である。

更に、本発明は、木目模様等のようにインクチャージ量が多い印刷パターンや大理石模様のようにインクチャージ量が少ない印刷パターンを得るのに適している。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 樹脂成分と着色顔料とから成り、少なくとも青色、黄色、赤色の3色の印刷インクを含む液圧転写用インクセットであって、前記青色インクの着色顔料は、フタロシアニンブルーであり、前記黄色インクの着色顔料は、イソインドリノン黄であり、また赤色インクの着色顔料は、キナクリドン赤であることを特徴とする液圧転写用インクセット。
2. 請求の範囲第1項に記載の液圧転写用インクセットであって、更に、白色インク、黒色インクの一方又は双方を含み、前記白色インクの着色顔料は、チタン白であり、また黒色インクの着色顔料は、カーボンブラックであることを特徴とする液圧転写用インクセット。
3. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の液圧転写用インクセットであって、前記各色の印刷インクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可塑剤と顔料とから成り、前記樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂2～15重量%にセルロースアセトブチレート3～20重量%を添加して構成され、前記可塑剤は、黒インクについては、2～4重量%の含有量を有し、黒以外のインクについては、0.01～2重量%の含有量を有することを特徴とする液圧転写用インクセット。
4. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の液圧転写用インクセットであって、前記各色の印刷インクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と可塑剤と顔料とから成り、前記樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂に低分子量のニトロセルロースを添加して構成されていることを特徴とする液圧転写用インクセット。
5. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の液圧転写用インクセットであって、前記各色の印刷インクは、アルキッド樹脂をベースとする樹脂成分と顔料とから成り、前記樹脂成分は、短油性アルキッド樹脂に高分子量のニトロセルロースと低分子量のニトロセルロースとを添加して構

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C09D11/02, B44C1/175, B41M1/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C09D11/00-11/20, B44C1/175, B41M1/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 8-238897, A (Cubic Co., Ltd.), September 17, 1996 (17. 09. 96), Claims (Family: none) | 1-18 |
| P | JP, 10-35196, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), February 10, 1998 (10. 02. 98), Claims (Family: none) | 1-18 |
| P | JP, 10-35195, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), February 10, 1998 (10. 02. 98), Claims (Family: none) | 1-18 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|--|

Date of the actual completion of the international search
May 26, 1998 (26. 05. 98)

Date of mailing of the international search report
June 9, 1998 (09. 06. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.C1° C09D11/02, B44C1/175, B41M1/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.C1° C09D11/00-11/20, B44C1/175, B41M1/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP, 8-238897, A (株式会社キュービック), 17. 9月. 1996 (17. 09. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-18 |
| P | JP, 10-35196, A (大日本印刷株式会社), 10. 2月. 1998 (10. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-18 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 98

国際調査報告の発送日

09.06.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

林 美穂

印

4 J 9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P | J P, 10-35195, A (大日本印刷株式会社), 10. 2月. 1998 (10. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-18 |